

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-092096

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-284011

(71)Applicant : GS-MELCOTEC CO LTD

JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : WATARI KOYO

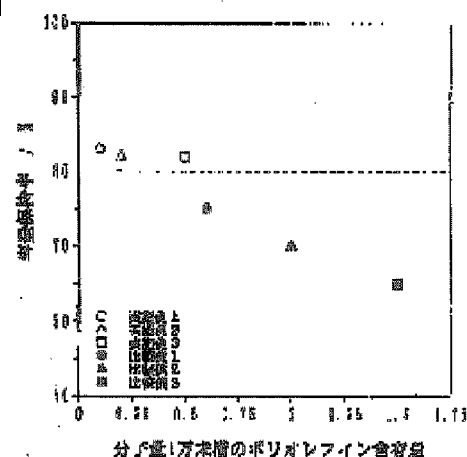
OZAKI HIROKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with improved oxidation resistance of a separator and with improved cycle life performance and standing performance.

SOLUTION: The nonaqueous electrolytic solution secondary cell is manufactured by using a fine porous film made of polyolefin resin containing 0.5 weight percent or less polyolefin resin with molecular weight of less than 10,000 as a separator.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-92096

(P2003-92096A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル (参考)

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

P 5 H 0 2 1

10/40

10/40

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2001-284011 (P2001-284011)

(22) 出願日

平成13年9月18日 (2001.9.18)

(71) 出願人 597176832

ジーエス・メルコテック株式会社

京都市南区吉祥院新田町ノ段町5番地

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町

1番地

(72) 発明者 亙 幸洋

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町

1番地 日本電池株式会社内

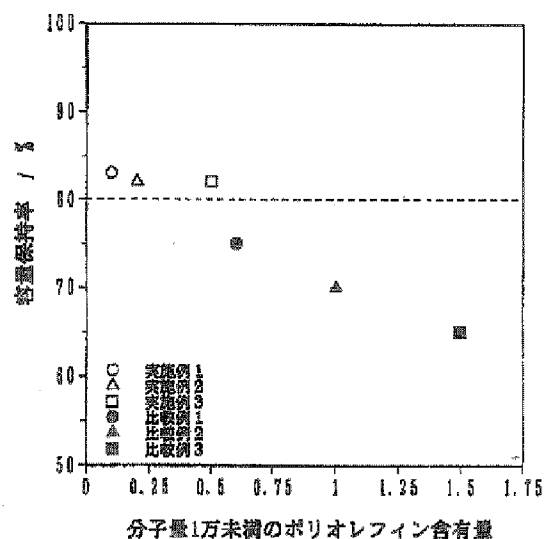
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 セパレータの耐酸化性を改善し、高温でのサイクル寿命性能や放置性能に優れた非水電解質二次電池を提供することにある。

【解決手段】 セパレータとして、分子量1万未満のポリオレフィン樹脂を0.5重量%以下含んでなる、ポリオレフィン樹脂からなる微多孔質膜を用いて非水電解質二次電池を作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、セパレータと、非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、前記セパレータが、ポリオレフィン樹脂からなる微多孔質膜であって、分子量1万未満のポリオレフィン樹脂を0.5重量%以下含んでなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレンであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、非水電解質二次電池、特に、高温サイクル寿命性能および高温放置性能に優れた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、携帯用パソコン等の電子機器の小型軽量化・高機能化に伴い、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、かつ軽量なものが採用されている。そのような要求を満たす典型的な電池は、特に、リチウム金属やリチウム合金等の活物質、または、リチウムイオンを宿主物質（ここで宿主物質とは、リチウムイオンを吸蔵および放出できる物質をいう）である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極とし、 LiClO_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とし、正極と負極との間に設置するセパレータに、有機溶媒に不溶であり、かつ電解質や電極活物質に対して安定なポリオレフィン樹脂系材料を微多孔質膜や不織布に加工したものを用いた非水電解質二次電池である。

【0003】特に、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびスピネル型リチウムマンガ化合物などは、4V (vs. Li/Li^+) 以上の極めて貴な電位で充放電を行えるため、これらを正極活物質として正極に用いることで、高い放電電圧を有する電池を実現できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】最近では、非水電解質二次電池が、常温環境下のみならず、低温から高温までの各種の環境下で使用される電子機器に採用されることが多くなってきている。特に、ノート型パソコンにおいては、中央演算装置の高速化にともない、パソコン内部の温度が高くなり、内蔵された非水電解質二次電池が高温環境下で長時間使用される。このようなことから、非水電解質二次電池の特性の中でも、高温環境下での特性が重要となってきている。

【0005】しかしながら、従来の非水電解質二次電池は、常温環境下では、非常に優れた性能を示すものの、高温下でのサイクル寿命性能および放置性能に関しては、必ずしも十分ではないということが明らかとなって

きた。

【0006】そこで、本願発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、セパレータの耐酸化性を改善し、高温下でのサイクル寿命性能および放置性能に優れた非水電解質二次電池を提供することにある。

【0007】特開平9-100368号公報には、粘度平均分子量30万以上のポリエチレン樹脂で構成され、低分子量成分を0.1~5重量%含有する多孔性成形体が開示され、その用途として非水電解質二次電池のセパレータが挙げられているが、この発明は単に延伸加工性に優れた多孔性ポリエチレン樹脂成形体を提供するものであって、非水電解質二次電池の性能に関わる記載は一切ない。本願発明の比較例に示しているように、この特開平9-100368号公報で開示された多孔性ポリエチレン樹脂をセパレータに用いても、本願発明が解決しようとする高温下でのサイクル寿命性能および放置性能を著しく改善することはできない。

【0008】本願発明は、このような電池性能の劣化を招く低分子量成分を確定させるとともに、その適正な含有量範囲を特定することにより、高温下でのサイクル寿命性能および放置性能の改善に顕著な効果をもたらし得ることを見出したものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、セパレータ中の分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が、高温サイクル寿命性能および高温放置性能に大きな影響を及ぼすことを見出し、本願発明を成すに至ったものである。

【0010】すなわち、本願発明の第一は、ポリオレフィン樹脂からなる微多孔質膜であって、分子量1万未満のポリオレフィン樹脂を0.5重量%以下含んでなるセパレータを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0011】また、本願発明の第二は、前記ポリオレフィン樹脂がポリエチレンであるセパレータを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0012】セパレータ中の分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が上記の値よりも大きい場合には、セパレータの耐酸化性が低下するために、強い酸化雰囲気下に置かれる正極板側において、セパレータの酸化劣化が著しく進行する。このため、高温下で充放電サイクルを繰り返したり、放置した場合においては、セパレータの酸化劣化による保液性の低下や酸化劣化に伴う微多孔の目詰まりのために、電極間での電解液の枯渇が早期に生じ、十分な性能が得られない。

【0013】したがって、セパレータ中の分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が、上記の値以下であるセパレータを用いることが肝要である。

【0014】また、本願発明に用いるポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、50万～200万の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が50万未満であると、内部短絡等の異常が生じ、電池が急激に発熱した場合において、セパレータの耐熱温度が低いために、シャットダウン（微多孔の無孔化）が起こると同時に、セパレータが熔融・流動することにより、正・負極を電気的に絶縁すべき機能が失われ、結果的により激しい短絡が生じるという問題がある。一方、重量平均分子量が200万を超えるものでは、成形加工性に劣るので好ましく

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本願発明の実施の形態について説明する。

【0016】本願発明のセパレータのポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレンを好ましい材料として用いることができるが、この場合、高密度、中密度、低密度の各種分岐ポリエチレン、線状ポリエチレン、高分子量および超高分子量ポリエチレンなど、いずれのポリエチレンも使用できる。その他、ポリエチレンとポリ

【0017】そして、本願発明において用いられるセパレータは、例えば、Tダイ押出法、インフレーション法等のすでに公知の方法により成形することができる。

【0018】本願発明に係る非水電解質二次電池は、上記のようにして作製されたセパレータを用い、通常の方法により作製される。

【0019】すなわち、正極板は、正極活物質を用いて構成されるが、例えば、リチウム二次電池を作製する場合に、正極活物質としては、リチウムを吸蔵放出可能な化合物である、組成式 Li_xMO_2 、または $Li_yM_zO_4$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物等を用いることができる。その具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等がある。また、ポリアニリン等の導電性ポリマー等の有機化合物を用いることもでき、さらに、これらを混合して用いてもよい。また、粒状の活物質を用いる場合には、例えば、活物質粒子と導電助剤と結着剤とからなる合材をアルミニウム等の金属集電体上に形成することで作製できる。

【0020】負極板は、負極活物質を用いて構成されるが、例えば、リチウム二次電池を作製する場合に、負極活物質としては、例えば、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 $LiFe_2O_4$ 、 WO_3 、 MoO_3 等の遷移金属酸化物、グラファイト、カー

ボン等の炭素質材料、 $Li_3(Li_3N)$ 等の窒化リチウムもしくは、金属リチウム箔、または、これらの混合物を用いてもよい。また、粒状の炭素質材料を用いる場合には、例えば、活物質粒子と結着剤とからなる合材を銅等の金属集電体上に形成することで作製できる

【0021】電解質としては、無機固体電解質、ポリマー固体電解質、電解液等を用いることができるが、非水電解液リチウム二次電池を作製する場合、電解液溶媒として、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒もしくはこれらの混合物が使用できる。

【0022】また、これらの電解液溶媒に溶解させるリチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ 、 $LiN(COCF_3)_2$ および $LiN(COCF_2CF_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物が使用できる。

【0023】また、本願発明に係る電池の形状は、特に限定されるものではなく、本願発明は、角形、円筒形、長円筒形、コイン形、ボタン形、シート形電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能である。

【0024】

【実施例】以下、本願発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本願発明は、本実施例により、何ら限定されるものではなく、その主旨を変更しない範囲において、適宜変更して実施することができる。

【0025】セパレータの特性評価に用いた試験方法は、次の通りである。

(1) ポリオレフィン樹脂の分子量測定

GPC測定装置：WATERS社製GPC-150C

カラム：昭和電工製Shodex HT-806M

溶剤：o-ジクロロベンゼン

測定温度：135℃

(2) 膜厚の測定

断面を走査電子顕微鏡により測定

(3) 空孔率の測定

重量法により測定

(4) 透気度の測定

JIS P8117に準拠して測定

【0026】なお、分子量1万未満のポリエチレン成分の含有量は、上記の測定方法で先に単分散ポリスチレンを標準校正試料として保持時間と分子量との関係線図を求めておき、当該ポリエチレン試料において分子量1万未満に対応する保持時間で検出された抽出量から同定し

た。

【0027】（実施例1）図1は、本実施例の性能評価に用いた角形非水電解質二次電池の構成断面図である。

【0028】この角形非水電解質二次電池1は、アルミニウム集電体にリチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極合材を塗布してなる正極3と、銅集電体にリチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極合材を塗布してなる負極4とがセパレータ5を介して巻回された扁平状電極群2と、電解質塩を含有した非水電解液とを電池ケース6に収納してなるものである。

【0029】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋7がレーザー溶接によって取り付けられ、正極端子9は正極リード10を介して正極3と接続され、負極4は電池ケース6の内壁と接触により電気的に接続されている。

【0030】正極合材は、活物質の LiCoO_2 90重量%と、導電材のアセチレンブラック5重量%と、結着材のポリフッ化ビニリデン5重量%とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、スラリーとして調製した。このスラリーを厚さ20 μm のアルミニウム集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより正極3を作製した。

【0031】負極合材は、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料90重量%と、ポリフッ化ビニリデン10重量%とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、スラリーとして調製した。このスラリーを厚さ10 μm の銅集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより負極4を作製した。

【0032】電解液は、エチレンカーボネート（EC）/ジエチルカーボネート（DEC）=1/1（vol/vol）からなる溶媒中に、 LiPF_6 : 1molを溶解したものである。

【0033】セパレータには、ポリエチレン微多孔質膜で、セパレータ中に含まれる分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が0.1重量%であるセパレータを用いた。このセパレータの膜厚は、25 μm 、空孔率は、*

*40%、透気度は、500sec/100ccであった。上述のような構成、手順により、設計容量600mAhの本願発明電池（実施例1）を作製した。

【0034】（実施例2）セパレータ中に含まれる分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が0.2重量%であるセパレータを用いたほかは、実施例1と全く同様にして実施例2の電池を作製した。このセパレータの膜厚は、25 μm 、空孔率は、40%、透気度は、510sec/100ccであった。

【0035】（実施例3）セパレータ中に含まれる分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が0.5重量%であるセパレータを用いたほかは、実施例1と全く同様にして実施例3の電池を作製した。このセパレータの膜厚は、25 μm 、空孔率は、39%、透気度は、520sec/100ccであった。

【0036】（比較例1）セパレータ中に含まれる分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が0.6重量%であるセパレータを用いたほかは、実施例1と全く同様にして比較例1の電池を作製した。このセパレータの膜厚は、25 μm 、空孔率は、41%、透気度は、490sec/100ccであった。

【0037】（比較例2）セパレータ中に含まれる分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が1.0重量%であるセパレータを用いたほかは、実施例1と全く同様にして比較例2の電池を作製した。このセパレータの膜厚は、25 μm 、空孔率は、40%、透気度は、505sec/100ccであった。

【0038】（比較例3）セパレータ中に含まれる分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が1.5重量%であるセパレータを用いたほかは、実施例1と全く同様にして比較例3の電池を作製した。このセパレータの膜厚は、25 μm 、空孔率は、38%、透気度は、530sec/100ccであった。

【0039】作製した実施例ならびに比較例の電池に用いたセパレータの特性を表1にまとめて示す。

【0040】

【表1】

	ポリオレフィン樹脂の種類	分子量1万未満の成分の含有量 重量%	膜厚 μm	空孔率 %	透気度 sec/100cc
実施例1	ポリエチレン	0.10	25	40	500
実施例2	ポリエチレン	0.20	25	40	510
実施例3	ポリエチレン	0.50	25	39	520
比較例1	ポリエチレン	0.60	25	41	490
比較例2	ポリエチレン	1.00	25	40	505
比較例3	ポリエチレン	1.50	25	38	530

【0041】（高温放置試験）上記の電池を、1CmAの電流で4.2Vまで定電流・定電圧充電を3時間おこない、充電状態で30日間、60℃で放置した。そして、放置後、電池を1CmAの定電流で放電し、初期容量に対する容量保持率を求め、初期容量の80%以上の容量を保持しているものを良好とした。

【0042】（高温サイクル寿命試験）上記の電池を、45℃において、1CmAの電流で4.2Vまで定電圧・定電流充電を3時間おこない、その後、1CmAの定*

*電流で放電し、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の割合を求め、1サイクル目の放電容量に対して、80%以上の容量を保持しているものを良好とした。

【0043】高温放置試験および高温サイクル寿命試験の結果を表2、および図1、図2に示す。

【0044】

【表2】

	高温放置試験での 容量保持率 % (60℃×30日)	高温サイクル寿命試験での 容量保持率 % (45℃×300サイクル)
実施例1	85	83
実施例2	82	83
実施例3	82	82
比較例1	75	78
比較例2	70	70
比較例3	65	62

【0045】表2の実施例1、2および3に示すように、セパレータ中の分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が0.5重量%以下であるポリエチレン微多孔質セパレータを用いた非水電解質二次電池では、前記値を超える分子量1万未満のポリオレフィン樹脂を含有量するポリエチレン微多孔質セパレータを用いた比較例の電池と比べて、高温放置性能および高温サイクル寿命性能が向上していることがわかる。これは、セパレータ中に分子量1万未満のポリオレフィン樹脂含有量が少ない
30 ほど、セパレータは、耐酸化性に優れるため、セパレータの酸化劣化および酸化劣化にともなう微多孔の目詰まりによる保液性の低下が抑制されたことによるものと考えられる。

【0046】

【発明の効果】本願発明によれば、高温放置性能および高温サイクル寿命性能に優れる電池を作製することができ、高温下で使用される電子機器の高性能化を図ること

が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例の角形非水電解質二次電池の構成断面図。

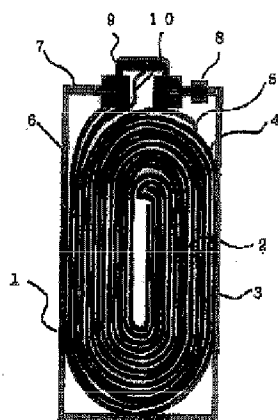
【図2】高温放置試験の結果を示す図。

【図3】高温サイクル寿命試験の結果を示す図。

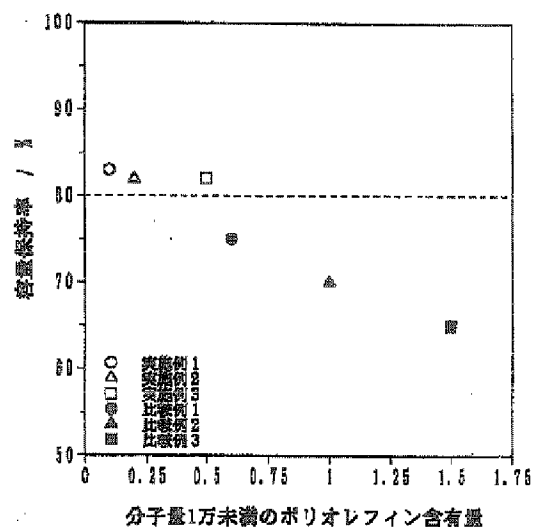
【符号の説明】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 電池蓋
- 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 正極リード

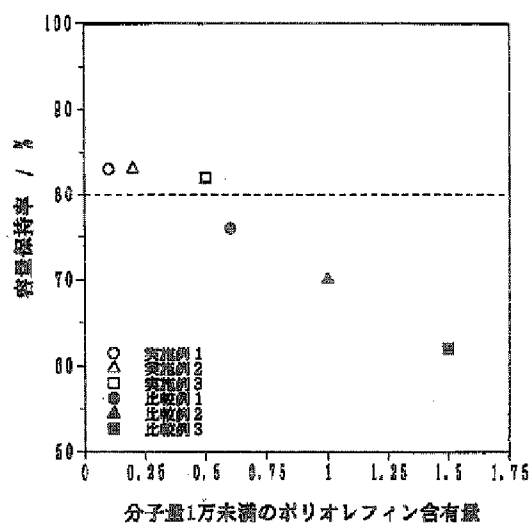
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 尾崎 博樹
京都市南区吉祥院新田老ノ段町5番地 ジ
ーエス・メルコテック株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 EE04 EE31 HH01 HH07
5H029 AJ04 AJ05 AK02 AK03 AK05
AK16 AK18 AL01 AL02 AL03
AL06 AL07 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ08
DJ04 EJ12 HJ00 HJ01